

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A) 平4-187597

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月6日

C 30 B 29/38
25/02
H 01 L 21/205D 7821-4 G
7821-4 G
7739-4 M

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑭ 発明の名称 窒化ガリウム薄膜の製造方法

⑯ 特 願 平2-318728

⑰ 出 願 平2(1990)11月22日

⑱ 発明者 上 野 明 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 発明者 三 露 常 男 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
㉑ 代 理 人 弁理士 池内 寛幸 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

窒化ガリウム薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 加熱された基板表面にガリウムを含む原料及び窒素を含む原料を供給して窒化ガリウム薄膜を製造する方法において、前記基板の加熱温度を2段階に変化させ、第1段階の基板温度を第2段階の基板温度より低温にするとともに、少なくとも第1段階において前記基板表面に光を照射させることを特徴とする窒化ガリウム薄膜の製造方法。

(2) 第1段階における照射光が、366nm以下の波長を含む光である特許請求の範囲第1項記載の窒化ガリウム薄膜の製造方法。

(3) 第1段階の基板温度を、500℃～750℃の範囲に設定した請求項1記載の窒化ガリウム薄膜の製造方法。

(4) 第2段階の基板温度を、900℃～1100℃の範囲に設定した請求項1記載の窒化ガリウム薄膜の製造方法。

(5) 第2段階の窒化ガリウム薄膜成長中に、S, e, Si, Ge, Snから選ばれる少なくとも1種類を含む原料を基板表面に供給する請求項1または4記載の窒化ガリウム薄膜の製造方法。

(6) 第2段階の窒化ガリウム薄膜成長中に、Cd, Ge, Be, Mg, Zn, Liから選ばれる少なくとも1種類を含む原料を基板表面に供給する請求項1、4または5記載の窒化ガリウム薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は青色発光ダイオードや青色半導体レーザへの応用が期待される窒化ガリウム薄膜の製造方法に関し、特に均一で平坦性のよい窒化ガリウム薄膜を製造する方法に関するものである。

[従来の技術]

窒化ガリウム(GaN)は、約3.4eVの広エネルギーギャップをもつ直接遷移型の化合物半導体で青色から紫外領域にわたる発光素子として有望な材料である。

従来、Ga N 薄膜の製造法として有機金属気相成長 (MOCVD) 法が知られている。これは、トリメチルガリウム ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) とアンモニア (NH_3) を 1000°C 程度に加熱した基板 (通常、サファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)) 表面上で分解、反応させ、Ga N 薄膜を製造しようとするものである。

[発明が解決しようとする課題]

しかし、Ga N と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の格子定数の整合性は悪く、また熱膨張係数の差も大きいので、製造した Ga N 薄膜にはピットやクラックが入りやすく、均一で平坦性のよい Ga N 薄膜の製造が困難であった。

本発明は、前記課題を解決するため、加熱された基板表面にガリウムを含む原料及び窒素を含む原料を供給して窒化ガリウム薄膜を製造する方法において、特定の製造条件を採用することにより、均一で平坦性のよい窒化ガリウム (Ga N) 薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

基板表面に供給することが好ましい。

また、前記本発明の構成においては、第2段階の窒化ガリウム薄膜成長中に、Cd, Ge, Be, Mg, Zn, Li から選ばれる少なくとも1種類を含む原料を基板表面に供給することが好ましい。

[作用]

前記本発明方法の構成によれば、基板の加熱温度を2段階に変化させ、第1段階の基板温度を第2段階の基板温度より低温にして積層するので、これによって得られる積層構造の Ga N 薄膜は、基板の影響を受けにくく、表面モフォロジーおよび結晶性が良好で、優れた電気的光学的特性を示す薄膜とすることができる。また、少なくとも第1段階において前記基板表面に光を照射させるので、光を照射して形成された Ga N 薄膜はその後の真空中での加熱においても非常に安定で鏡面を維持することができる。

また、第1段階における照射光が、 366nm 以下の波長を含む光であるという本発明の好ましい構成によれば、成長中の Ga N 薄膜に吸収され、

前記目的を達成するため、本発明の窒化ガリウム薄膜の製造方法は、加熱された基板表面にガリウムを含む原料及び窒素を含む原料を供給して窒化ガリウム薄膜を製造する方法において、前記基板の加熱温度を2段階に変化させ、第1段階の基板温度を第2段階の基板温度より低温にするとともに、少なくとも第1段階において前記基板表面に光を照射させることを特徴とする。

前記本発明の構成においては、第1段階における照射光が、 366nm 以下の波長を含む光であることが好ましい。

また、前記本発明の構成においては、第1段階の基板温度を、 $500^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の範囲に設定することが好ましい。

また、前記本発明の構成においては、第2段階の基板温度を、 $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲に設定することが好ましい。

また、前記本発明の構成においては、第2段階の窒化ガリウム薄膜成長中に、Se, Si, Ge, Sn から選ばれる少なくとも1種類を含む原料を

原料の分解、反応を促進して低温においても結晶性の良好な Ga N 薄膜が形成できる。

また、第1段階の基板温度を、 $500^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の範囲に設定するという本発明の構成によれば、得られる膜の結晶性および平坦性を良好なものとすることができる。

また、第2段階の基板温度を、 $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲に設定するという本発明の構成によれば、得られる膜の電気的光学特性を良好なものとすることができ、空孔も少なく不純物ドーピングに悪影響を与えることも少ない。

また、第2段階の窒化ガリウム薄膜成長中に、Se, Si, Ge, Sn から選ばれる少なくとも1種類を含む原料を基板表面に供給するという本発明の構成によれば、n型伝導の Ga N 薄膜 (キャリア密度 10^{18} 以上) を得ることができる。

また、第2段階の窒化ガリウム薄膜成長中に、Cd, Ge, Be, Mg, Zn, Li から選ばれる少なくとも1種類を含む原料を基板表面に供給するという本発明の好ましい構成によれば、p型

伝導のGa₂N薄膜(キャリア密度 10^{18} 以上)を得ることができる。

[実施例]

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

本実施例では、Ga₂N薄膜を製造する場合、まず、従来の方法より低い温度(例えば500℃～750℃)に加熱された基板表面にガリウム原料及び窒素原料を同時に供給しつつ、基板表面に光(例えばキセノン(Xe)ランプ光)を照射してGa₂N薄膜を形成する。この光を照射して形成されたGa₂N薄膜は従来法に比べてかなり低温で形成されたにもかかわらず結晶性に優れかつ鏡面の表面モフォロジーを示した。さらには、光を照射しないで同じ温度で形成されたGa₂N薄膜がその後の真空中での加熱(1000℃程度)によって基板から剥がれるのに対し、光を照射して形成されたGa₂N薄膜はその後の真空中での加熱においても非常に安定で鏡面を維持することを本発明者は確認した。

しかしながら、この光を照射しつつ低温で形成

されたGa₂N薄膜のままでは従来法に比べ電気的光学的特性が劣るため、本発明者は、光を照射して低温で形成されたGa₂N薄膜の上に従来法と同程度の温度(例えば900℃～1100℃)でGa₂N薄膜を積層することを試みた。

その結果、この積層構造のGa₂N薄膜は基板の影響を受けることなく表面モフォロジー、結晶性が非常に良好で、優れた電気的光学的特性を示すことを本発明者は確認した。

第1図は本発明の製造方法の一実施例で用いられるMOCVD装置の構造を示す概略図である。同図において、1は真空容器、2は真空ポンプ、3は基板、4は基板ホルダ、5はヒータ、6aはGa(CH₃)₃ガス、6bはNH₃ガス、6cはH₂ガス、7a, b, cはマスフローコントローラ、8a, b, cはノズル、9はXeランプ、10a, b, cはXeランプ光、11はコリメータ、12はハーフミラー、13はパワーメータ、14は窓である。

実際の薄膜成長は次のような手順で行なう。ま

ず表面を清浄にした基板3を基板ホルダ4に装着する。この場合基板3は例えばα-Al₂O₃とする。次に真空容器1を真空ポンプ2により例えば 10^{-1} Torr以下程度の高真空まで排気する。次に基板3をヒータ5により第1の結晶成長に適切な温度にする。この場合には例えば700℃とする。次にXeランプ9を点灯する。Xeランプ光10aはコリメータ11により平行光にされ、その後、ハーフミラー12により同強度の二つの光10b, 10cとなり、光10bは窓14を通過して基板3に照射される。光10cの強度をパワーメータ13により測定することにより、基板3に照射される光10bの強度を知る。光10bの強度をXeランプ9を調節することにより、第1の結晶成長に必要な強度にする。この場合例えば500mW/cm²とする。次にGa(CH₃)₃ガス6a及びNH₃ガス6bの流量をマスフローコントローラ7a, bにより適当な流量比になるよう調節し、ノズル8a, bにより基板3表面に供給する。また、同時にノズル8cよりH₂ガス6

cを真空容器1内に導入する。この場合の流量は、例えばGa(CH₃)₃ガス6aが0.3sccm、NH₃ガス6bが270sccm、H₂ガス6cが50sccmとする。用いたXeランプ光は第2図に示すようにGa₂Nのバンドギャップに相当する波長(室温で366nm)以下の波長の光を含んでいるため、成長中のGa₂N薄膜に吸収され、原料の分解、反応を促進して低温においても結晶性の良好なGa₂N薄膜が形成できる。

ここで、原料ガスの供給をいったん中止し、真空容器1を真空ポンプ2により例えば 10^{-1} Torr以下程度の高真空まで排気する。次に基板3をヒータ5により第2の結晶成長に適切な温度にする。この場合には例えば1000℃とする。次にGa(CH₃)₃ガス6a及びNH₃ガス6bの流量をマスフローコントローラ7a, bにより適当な流量比になるよう調節し、ノズル8a, bにより基板3表面に供給する。また、同時にノズル8cよりH₂ガス6cを真空容器1内に導入する。この場合の流量は、例えばGa(CH₃)₃

ガス 6a が 0.3 sccm、 NH_3 ガス 6b が 270 sccm、 H_2 ガス 6c が 50 sccm とする。この場合、Xe ランプ 9 は点灯してもしなくてもよい。このように第 1 の GaN 薄膜の上に第 2 の GaN 薄膜を積層させて結晶成長を行なった。

以上のような方法で製造した GaN 薄膜は、均一で平坦性がよく、また優れた電気的光学的特性を示した。また、第 2 の結晶成長中に Cd, Ge, Be, Mg, Zn, Li の内の 1 種類を含む原料気体分子を基板表面に供給することによって、p 型伝導の GaN 薄膜（キャリア密度 10^{18} 以上）が製造できることを、また、GaN 薄膜製造中に Se, Si, Ge, Sn の内の 1 種類を含む原料気体分子を基板表面に供給することによって、n 型伝導の GaN 薄膜（キャリア密度 10^{18} 以上）が製造できることを確認した。

なお上述の実施例では、 H_2 ガス 6c を用いたが、必ずしも必要ではないが、 H_2 は反応の促進と GaN 薄膜へ中の炭素原子の混入を防ぐ効果がある。また、原料ガスは上述の実施例に限らず、

ガリウム、窒素を含むものであればよい。

また、上述の実施例では基板として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いたが GaAs, Si, SiC 等他の基板を用いてもよい。

さらに、光源は Xe ランプに限らず、GaN のバンドギャップに相当する波長以下の光を含むものであれば同様の効果が得られる。

また、第 1 の結晶成長の基板温度は、500℃ 以上 750℃ 以下が好適である。500℃ 以下では膜の結晶性が悪化する傾向となり、また 750℃ 以上では平坦性が悪化する傾向となる。

また、第 2 の結晶成長の基板温度は、900℃ 以上 1100℃ が好適である。900℃ 以下では電気的光学的特性が悪化する傾向となり、1100℃ 以上では膜中の窒素の空孔が多くなり不純物ドーピングに悪影響を及ぼす傾向となる。

[発明の効果]

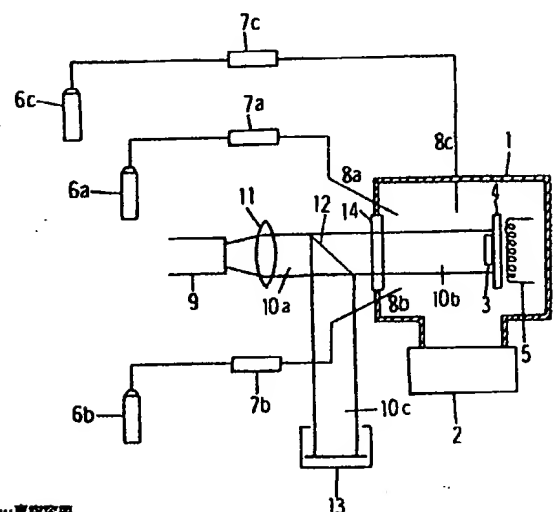
以上説明したように、本発明によれば、均一で平坦性のよい、電気的光学的特性の優れた GaN 薄膜を製造することができ、青色発光ダイオード

や青色半導体レーザ製造に極めて有用である。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の一実施例で用いられる光 CV D 装置の構造を示す概略図、第 2 図は本発明の一実施例で用いられる Xe ランプの分光分布図である。

1…真空容器、 2…真空ポンプ、 3…基板、
4…基板ホルダ、 5…ヒータ、 6a…Ga
(CH_3)₃ ガス、 6b… NH_3 ガス、
7a, b, c…マスフローコントローラ、
8a, b, c…ノズル、 9…Xe ランプ、
10a, b, c…Xe ランプ光、 11…コリメ
ータ、 12…ハーフミラー、 13…パワーメ
ータ、 14…窓。

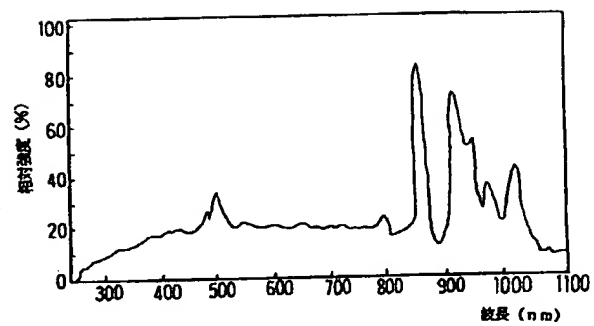


第 1 図

- 1…真空容器
- 2…真空ポンプ
- 3…基板
- 4…基板ホルダ
- 5…ヒータ
- 6a…Ga (CH_3)₃ ガスボンベ
- 6b… NH_3 ガスボンベ
- 6c… H_2 ガスボンベ
- 7a, b, c…マスフローコントローラ
- 8a, b, c…ノズル
- 9…Xe ランプ
- 10a, b, c…Xe ランプ光
- 11…コリメータ
- 12…ハーフミラー
- 13…パワーメータ
- 14…窓

代理人の氏名 弁理士 池内寛幸 ほか 1 名





第 2 図